

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, КИСЛОРОДНАЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМАХ Nd–Me–Fe–O (Me = Sr, Ca)

Вахромеева А.Е., Урусова А.С., Аксёнова Т.В., Черепанов В.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Твердые растворы на основе ферритов РЗ и ЩЗ металлов являются объектом исследований в связи с возможностью их практического применения в различных областях техники.

Для изучения кристаллической структуры образующихся сложных оксидов по глицерин-нитратной технологии было синтезировано 70 образцов с различным соотношением по металлическим компонентам в системе Nd-Sr-Fe-O и 50 образцов в системе Nd-Ca-Fe-O. По результатам РФА установлено, что система Nd-Sr-Fe-O достаточно богата образующимися в условиях эксперимента типами твердых растворов: $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{FeO}_{4-\delta}$, $\text{Sr}_{3-z}\text{Nd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ и $\text{Sr}_{4-u}\text{Nd}_u\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$, а в системе Nd-Ca-Fe-O образуются пока только два ряда сложных оксидов: $\text{Nd}_{1-v}\text{Ca}_v\text{FeO}_{3\pm\delta}$ и $\text{Ca}_{2-p}\text{Nd}_p\text{FeO}_{4\pm\delta}$.

Дифрактограммы твердых растворов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ с $0.0 \leq x \leq 0.6$ были проиндексированы в рамках орторомбической ячейки (пр.гр. *Pbmm*). Увеличение содержания стронция в образцах приводит к уменьшению орторомбических искажений, и составы с $0.7 \leq x \leq 0.9$ имеют практически идеальную кубическую структуру (пр.гр. *Pm3m*).

Твердые растворы $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{FeO}_{4-\delta}$ в условиях эксперимента образуются в интервале составов $0.7 \leq y \leq 0.9$ и кристаллизуются в тетрагональной симметрии (пр.гр. *I4/mmm*). Недопированный оксид $\text{Sr}_2\text{FeO}_{4\pm\delta}$ при 1373 К на воздухе термодинамически нестабилен. Введение неодима в подрешетку стронция в $\text{Sr}_2\text{FeO}_{4\pm\delta}$ понижает среднюю степень окисления железа в твердом растворе $\text{Sr}_{2-y}\text{Nd}_y\text{FeO}_{4-\delta}$, тем самым стабилизируя фазу со структурой типа K_2NiF_4 .

Область гомогенности оксидов $\text{Sr}_{3-z}\text{Nd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ лежит в интервале составов $0.0 \leq z \leq 0.4$ и $1.8 \leq z \leq 1.9$. Подобно незамещенному ферриту $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$, твердые растворы $\text{Sr}_{3-z}\text{Nd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ имеют тетрагональную структуру и кристаллизуются в пространственной группе *I4/mmm*.

Сложные оксиды состава $\text{Sr}_{4-u}\text{Nd}_u\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$ в условиях эксперимента образуются в интервале $0.7 \leq u \leq 0.9$ и кристаллизуются в тетрагональной ячейке пространственной группы *I4/mmm*.

Область гомогенности сложных оксидов состава $\text{Nd}_{1-v}\text{Ca}_v\text{FeO}_{3\pm\delta}$ простирается до $v=0.35$. Рентгенограммы данных соединений были обработаны в рамках орторомбической структуры пр.гр. *Pbmm*.

Соединения состава $\text{Ca}_{2-p}\text{Nd}_p\text{FeO}_{4\pm\delta}$ с орторомбической ячейкой (пр.гр. *Fmmm*) имеют самый узкий интервал гомогенности: $0.85 \leq p \leq 0.95$.

Кислородная нестехиометрия (δ) сложных оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{Sr}_{3-z}\text{Nd}_z\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Sr}_{4-u}\text{Nd}_u\text{Fe}_3\text{O}_{10-\delta}$, $\text{Nd}_{1-v}\text{Ca}_v\text{FeO}_{3\pm\delta}$ и $\text{Ca}_{2-p}\text{Nd}_p\text{FeO}_{4\pm\delta}$ была изучена методом термогравиметрического анализа в интервале 298–1373 К на воздухе с применением йодометрического титрования и метода прямого восстановления образца в ТГ установке. Стронций замещенные твердые растворы являются кислород-дефицитными при всех исследованных температурах, и величина кислородной нестехиометрии (δ) возрастает с увеличением температуры и содержания стронция в образцах. Сложные оксиды составов $\text{Nd}_{1-v}\text{Ca}_v\text{FeO}_{3\pm\delta}$ и $\text{Ca}_{2-p}\text{Nd}_p\text{FeO}_{4\pm\delta}$ практически не обмениваются кислородом с газовой фазой.

Измерение термических свойств сложных оксидов $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($0.6 \leq x \leq 0.8$) и $\text{Nd}_{1-v}\text{Ca}_v\text{FeO}_{3-\delta}$ ($v=0.1; 0.2; 0.3$) проводилось на спеченных при 1623 К и 1473 К брусках соответственно в температурном интервале 298–1373 К на воздухе.

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРОВСКИТОПОДОБНОГО ОКСИДА $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($\varepsilon = 0; 0.125; x = 0; 1$)

Головачев И.Б., Ахмадеев А.Р., Мычинко М.Ю., Волкова Н.Е.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Исследование перовскитоподобных фаз состава $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_{3-\delta}$ (где А – лантаноид, допированный щелочноземельным металлом А', а В и В' – атомы 3d-металла (Fe,Co)) является одной из наиболее перспективных задач современной химии. Данные сложные оксиды могут использоваться как кислородные мембраны, электроды топливных элементов и т.д. Целью данной работы явились исследование кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и общей проводимости перовскитоподобных материалов $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($\varepsilon=0; 0.125; x=0; 1$) в зависимости от температуры.

Образцы синтезировали по глицерин-нитратному методу. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Отжиг образцов проводился при температуре 1100°C на воздухе с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры.

Кислородную нестехиометрию (δ) сложных оксидов $\text{Sm}_{2-\varepsilon}\text{Ba}_{3+\varepsilon}\text{Fe}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{15-\delta}$ ($\varepsilon=0; 0.125; x=0; 1$) изучали методом кулонометрического титрования как функцию температуры (в интервале